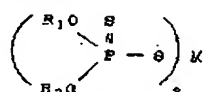


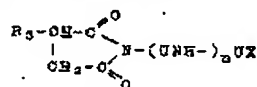


物。

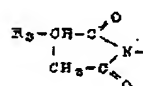
(3) 成分(a)が式、



(ここに $R_1$ 及び $R_2$ は2から5までの炭素原子を有するアルキルであり、 $S$ は第Ⅱ族金属である。)を有し、且つ、成分(b)が式



(ここに $X$ はアミノ、又は式、



なる基、

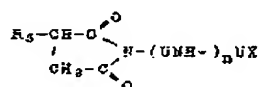
$R_3$ はポリイソブテニル、 $U$ はエチレン、 $n$ は1から4までの整数である。)

を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

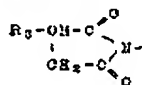
(4) 成分(a)がジイソプロピルジチオ磷酸亜鉛である

(ここに $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ2から5までの炭素原子を有するアルキルであり、前記金属塩の金属は第Ⅱ族金属、第Ⅲ族金属、アルミニウム、錫、コバルト、鉛、モリブデン、マンガン又はニッケルである。)なる(低級)ジアルキルジチオ磷酸の金属塩を、

(b) 式、



(ここに $X$ はアミノ、又は式、



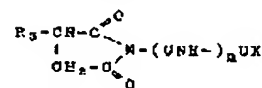
なる基であり、

$R_3$ は約20から300までの炭素原子を有するアルケニル又はアルケニル基、 $U$ は2から6までの炭素原子を有するアルケレン、 $n$ は0から6までの整数である。)

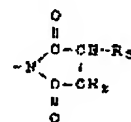
なる油性性アルケニル又はアルキルモノ-又はジ

740857- 61090 (2)

り、且つ、成分(b)が式、



(ここに $X$ はアミノ、又は



であり、

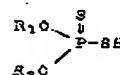
$R_3$ はポリイソブテニル、 $U$ はエチレン、 $n$ は2から4までの整数である。)

を有する特許請求の範囲第3項に記載の組成物。

(5) 成分(b)に於て $n$ が2である特許請求の範囲第4項に記載の組成物。

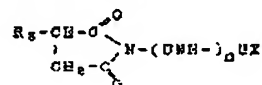
(6) 約10重量%から約90重量%までの潤滑油と、

(a) 式、

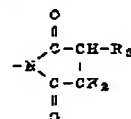


ス-コハク酸イミドと反応させて製造される、約10重量%から約90重量%までの酸化及び腐食抑制剤化合物(ここに(b)の(a)に対する重量比は少くとも3:1から10:1までの範囲にある。)とから成る潤滑油組成物。

(7) 成分(a)がジイソプロピルジチオ磷酸亜鉛であり、且つ、成分(b)が式



(ここに $X$ はアミノ、又は



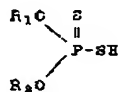
であり、

$R_3$ はポリイソブテニル、 $U$ はエチレン、 $n$ は2から4までの整数である。)

を有する特許請求の範囲第6項に記載の潤滑油組成物。

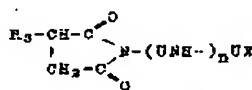
(8) 成分(b)に於てnが2である特許請求の範囲第7項に記載の潤滑油組成物。

(9) (a) 式

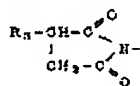


(ここに $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ2から3までの炭素原子を有するアルキルであり、前記金属は銅、銀、鉛、亜鉛、アルミニウム、錫、コバルト、鉄、モリブデン、マンガン又はニッケルである。)の(低級)ジアルキルジチオホスホールの金属塩を、

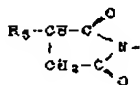
(b) 式



(ここにXはアミノ、又は、



(ここにXはアミノ、又は、

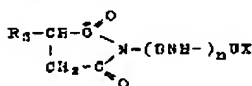


なる基であり、

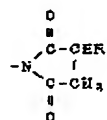
$R_3$ はポリイソブチル、 $U$ はエチレン、 $n$ は1から4までの整数である。)

を有する特許請求の範囲第9項記載の組成物。

(10) 成分(a)がジイソプロピルジチオホスホールであり、且つ、成分(b)が式



(ここにXはアミノ、又は



であり、

$R_3$ はポリイソブチル、 $U$ はエチレン、 $n$ は

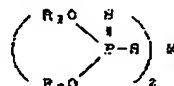
なる基であり、

$R_3$ は約20から300までの炭素原子を有するアルケニル又はアルキル基、 $n$ は2から6までの炭素原子を有するアルキレン基、 $U$ は0から6までの整数である。)

の油溶性アルケニル又はアルキルモノ-又はビス-コハク酸イミド

と反応させて製造される錯化合物(ここに(b)の(a)に対する重量比は少くとも3:1から10:1までの範囲にある。)から成る組成物。

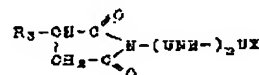
(11) 成分(a)が式



(ここに $R_1$ 及び $R_2$ は2から3までの炭素原子を有するアルキル、 $M$ は第3族金属である。)

を有し、且つ

成分(b)が式



2から4までの整数である。)

を有する特許請求の範囲第10項に記載の組成物。

(12) 成分(b)に於て、 $n$ が2である特許請求の範囲第11項に記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

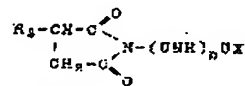
本発明は油溶性金属(低級)ジアルキルジチオホスフェートとアルケニル又はアルキルコハク酸イミドの錯化合物および錯化合物を、内燃機関のクランク軸の潤滑のために用いられる潤滑油中に使用することに関する。

金属ジヒドロカルビルジチオホスフェートは当該技術に於て既知の種々の目的に有用である。特にジアルキルジチオホスホールは酸化及び炭化抑制剤として潤滑油組成物に使用される。しかし、金属(低級)ジアルキル $C_2-C_3$ ジチオホスフェートには、本質的に潤滑油組成物に不溶であると云う問題点がある。例えば、米国特許第2,344,393号明細書には、金属ジチオホスフェートが潤滑油中に充分可溶で、その結果実用的価値を持つためには、好ましくは12個の炭素原子を有する1個又

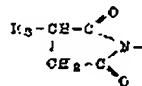
はそれ以上の長鎖を有しなければならないことが一般に認められるに至つたと教示されている。更に、米国特許第3,318,808号明細書は、高炭素含有（ $C_{12}$ を超える炭素数を有する）アルキル類が油溶性を高めることを開示している。したがつて、 $C_{12}$ 以下の低級第一及び／又は第二アルコールと $C_{12}$ 以上の高級アルコールとの組み合わせが、経済性と溶解性とのバランスがとれるような $C_{12}$ 以上の高級アルコール/ $C_{12}$ 以下の低級アルコールの比率で選択される。

米国特許第3,190,833号明細書は、金属ヒドロカルビルジチオホスフェートが潤滑油に充分溶解して添加物として有用であるため、断断子1個につき結晶性としても7.6個の脂肪酸炭素原子を含有しなければならないことを教示している。

金属（低級）ジアルキルジチオホスフェート、すなわち $C_{12}$ 以下のそれが不溶性であるが故に本来クランク軸潤滑油に使用されないことは重大な欠点である。というのは、これらは一般に高炭素含有アルコールよりも容易に入浴可能で且つ低



（ここに $Ox$ はアミノ、もしくは式、



なる基、

$R_3$ は約20から500までの炭素原子を有するアルケニル基又はアルモル基、 $n$ は2から6までの炭素原子を有するアルキレン、 $n$ は0から6までの整数である。）

の油溶性アルケニル又はアルモルモノ-又はビス-コハク酸イミド

と反応させて製造される熱化合物（ここに、(b)の式に対する重量比は少くとも3:1から10:1まで、好ましくは4:1から5:1までの範囲にある。）

を、酸化と腐食を抑制するに十分な少割合で含有する潤滑油組成物に調する。

#### 特開昭57- 61090 (4)

照な $C_{12}$ 及び $C_{13}$ 含有アルコールから製造されるからである。

今や、ジチオホスフェートとアルケニルまたはアルキルモノ-またはビス-コハク酸イミドとの複合体を形成することによつて、油不溶性の金属 $C_{12}$ ～ $C_{13}$ ジアルキルジチオホスフェートを油溶性となし得ることが見い出された。

よつて、本発明は、過半量の潤滑油に加え、

(a) 式

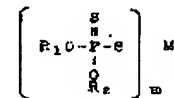


（ここに、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ2から3までの炭素原子を有するアルキルであり、上記金属塩の金属は第I族金属、第II族金属、アルミニウム、鉛、コバルト、銅、モリブデン、マンガン又はニッケルである。）

のヒドロカルビルジチオホスフェートの金属塩を、

(b) 式

本発明に於て有用な金属ジチオホスフェートは（低級）ジアルキル $C_{12}$ ～ $C_{13}$ ジチオホスフェートの塩であり、一般に式、



（ここに $R_1$ 及び $R_2$ は上述の通りとし、 $M$ は第I族金属、第II族金属、アルミニウム、鉛、コバルト、銅、モリブデン、マンガン又はニッケルであり、且つ $n$ は金属 $M$ の原子個に等しい整数である。）

で表わすことができる。

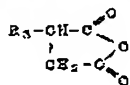
これらの化合物は、適当なアルコール又はアルコール類の混合物を五硫化物と反応させ、次いで適当な金属化合物と反応させることにより製造することができる。これらの化合物の製造法は米国特許第3,089,850号、第3,102,096号、第3,293,181号及び第3,489,682号の各明細書に記載されており、ここに引用して掲載

する。

合族（低級）シアリル  $C_2 \sim C_3$  ジチオホスフ  
エートを製造するために使用されるアルコール類  
の代表例はエタノール、プロパノール及びイソプ  
ロパノールを包含する。

不純明に於て有用な金屬塩は、**鉄、鋳金屬、鋼、**  
**族金屬、アルミニウム、鉛、錫、セリウム、**  
**マンガン、コバルト及びニッケル**から成る類から  
選ばれる金屬を含む金屬塩を包含する。酸と反応  
することのできる金屬化合物の例として、**酸化リ**  
**チウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、リチウ**  
**ムペンテレート、酸化ナトリウム、水酸化ナトリ**  
**ウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメチレート、**  
**ナトリウムプロピレート、ナトリウムフエノキシ**  
**ド、酸化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウ**  
**ム、カリウムメチレート、酸化銲、炭酸銲、酸化**  
**マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネ**  
**シウム、マグネシウムエチレート、マグネシウム**  
**プロピレート、マグネシウムフエノキシド、酸化**  
**カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、**

第3,172,892号及び第3,272,746号の各明細書に記載され、これらの記載は引用として掲載する。上記物質は、式、



(ここに  $R_8$  は上述の通りとする。)

①アルケニル又はアルキル-置換無水ニハク酸を、  
式、



( $\alpha$  と  $\beta$  に  $\gamma$  が及び  $\gamma$  は上述の通りとする。)

①ポリアルキレンポリアミンと反応させることによつて製造される。

2 から 6 までの炭素原子を含有する、 $\alpha$  によつて示されるアルキレン基は直鎖又は分岐鎖であることができるが、普通は直鎖である。アルキレン基の例として、エチレン、プロピレン、1, 2-プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン等がある。符號しいアルキレン基は 2 から 3 までの炭素原子を有し、且つ、隣接原子の間に 2 個の炭素

特開昭57- 61090 (5)

カルシウムメチレート、カルシウムプロピレート、カルシウムペンタレート、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、亜鉛プロピレート、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、酸化カドミウム、水酸化カドミウム、炭酸カドミウム、カドミウムエチレート、酸化バリウム、水酸化バリウム、バリウム水和物、炭酸バリウム、バリウムエチレート、バリウムペンタレート、酸化アルミニウム、アルミニウムプロピレート、酸化鉛、水酸化鉛、炭酸鉛、酸化錫、錫プロピレート、酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、コバルトペンタレート、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、酸化モリブデン及びモリブデンオキシサルファイドがある。

本発明の添加化合物に使用される油溶性のアルケル又はアルキルモノ、又はビス-コハク酸エステルは潤滑油清淨剤として一般に知られており、月つ、米国特許第2,992,708号、第3,018,291号、第3,024,237号、第3,100,675号、第3,219,666号、

予が存在するものである。

選当なアミン化合物の非限定例として、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 2-プロピレンジアミン等が挙げられる。

主としてモノ-又はビス-コハク酸イミドより成る生成物は、反応原料のモル比を調整することにより製造することができる。したがつて、例えば、もし1モルのアミンを1モルのアルケニル又はアルキル置換無水コハク酸と反応させれば、主としてモノ-コハク酸イミド生成物が製造される。もし2モルの無水コハク酸をポリアミン1モルにつき反応させれば、ビス-コハク酸イミドが製造される。

ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応によるアルケニル置換無水ニハク酸の製造は、例えば米国特許第 3,018,250 号及び第 3,024,195 号明細書に記載されている。アルケニル置換無水

## 特開昭57- 61090 (6)

ニハク酸を還元すると、対応するアルキル誘導体が生成する。無水マレイン酸との反応のためのポリオレフィン重合体は、過半量の $C_2 \sim C_3$ モノオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン及びペンタンよりなる重合体である。重合体は、ポリイソブチレンのような単一重合体及び例えば、エチレンとプロピレン、ブチレンとイソブチレンとの共重合体のような2種以上のオレフィンの共重合体であることができる。他の共重合体には、少量の共重合体単量体、例えば1から20モル量までの共重合体単量体が $C_4 \sim C_6$ 非共役ジオレフィンである共重合体、例えば、イソブチレンとブタジエンとの共重合体又はエチレン、プロピレン及び1, 4-ヘキサジエンの共重合体等がある。

オレフィン重合体は約20から300までの炭素原子、及び好ましくは30から150までの炭素原子を含む。特に好ましいポリオレフィンポリイソブチレンである。

本発明の潤滑油は、潤滑粘性を有する油、並び

に、約5ミリセル/毎から30ミリセル/毎まで、好ましくは18ミリセル/毎から24ミリセル/毎までの粘不溶性金属（低級）ジアルキルジチオホスフェート及び1.5重量多から15重量多まで、好ましくは3重量多から8重量多までのアルケニル又はアルキルコハク酸イミドを供給する触媒化合物を含む。

触媒化合物の正確な構造は知られていないが、金属（低級）ジアルキル $C_2 \sim C_3$ ジチオホスフェートとコハク酸イミドとを無溶媒で反応混合物の融点以上で且つ分解温度以下で、もしくは両反応原料を溶解する希釈剤中に於て反応させることにより形成することができる。例えば、該反応原料は過当な比で混合され、そして共に加熱されて、潤滑油に加えることのできる均一な生成物を形成するか、或は、反応原料はトルエン又はクロホルムの如き溶媒中で過当な比で混合され、溶媒が除去され、そして、かくして形成された触媒化合物を潤滑油に添加することができる。

希釈剤は好ましくは反応原料及び形成した生成

物に対し不活性であり、且つ、反応原料の溶解性を保証し且つ混合物が効率的に攪拌されるのを可能とするに充分な量で使用される。

触媒化合物を製造する際の温度は25℃から180℃までの範囲であることができ、且つ、触媒化合物が無溶媒で製造されるか又は希釈剤中で製造されるかに従つて好ましくは130℃から145℃までの範囲である。即ち、溶媒を使用する場合には低級を使用することができる。金属（低級）ジアルキル $C_2 \sim C_3$ ジチオホスフェートは本発明に不溶であるが故に、触媒化合物は油の中でその場で形成させることはできない。例えば、不溶性のジイソプロピルジチオホスフェートを、過当な比率のコハク酸イミドを含む油に加え、該ジチオホスフェートは溶解されない。

触媒化合物中におけるアルケニル又はアルキルモノ-又はビス-コハク酸イミドの金属（低級）ジアルキル $C_2 \sim C_3$ ジチオホスフェートに対する重量パーセント比は3:1から10:1まで、好ましくは4:1から5:1までの範囲内に保たれて

なければならぬ。コハク酸イミドの量が少ないと金属（低級）ジアルキル $C_2 \sim C_3$ ジチオホスフェートの濁りまたは沈殿を生ずる。

触媒触媒物も又本発明の範囲内に包含される。これらは過剰潤滑粘度を有する、約90重量多から10重量多までの油を含み、そして普通、最終潤滑油組成物に使用される添加物濃度の約10倍の濃度を有するよう配合される。普通はこれは、金属（低級）ジアルキルジチオホスフェート1部当り約50から300ミリセルで15乃至150重量多のアルケニル又はアルキルコハク酸イミドを供給するのに充分な触媒化合物の量であろう。模範的には、触媒触媒物は該油中に貯蔵中に取扱を容易にするため充分な希釈剤を含む。触媒触媒物のための過剰な希釈剤は、不溶性な希釈剤、好ましくは潤滑粘度を有する油を含み、従つて触媒触媒物を容易に潤滑油と混合して潤滑油組成物を製造することができる。潤滑粘度を有するいかなる油でも使用可能であるが、希釈剤として使用することのできる過剰な潤滑油は、模範的には100部

(38℃)に於て約35から約500セーガルトユニバーサルセカンド(8U8)までの範囲の粘度を有する。

潤滑油組成物又は潤滑油組成物を製造するために使用することのできる適当な潤滑油は、石油又は合成物質から導かれる潤滑粘度を有する油である。上記の油はパラフィン系、ナフテン系、ハロ-炭化水素、合成エステル又はこれらの組み合わせであることができる。潤滑粘度を有する油は、100℃に於て35から50.000cStまで、そして更に一般的には100℃に於て約50から10,000cStまでの範囲の粘度を有する。

本発明の添加化合物と組み合わせ使用することのできる慣用の添加剤には、酸化抑制剤、清油剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤等がある。上記添加剤は、塩素化芳香、二硫化ベンジル、硫化メベラム油、硫化チルペン、硫酸エステル、例えばトリハイドロカーボンホスファイト、金属チオカーバネイト、例えばジオクタル-ジチオカルバネン酸亜鉛、平均分子重約100,000を有するポリ

して造粒し、そして約2.5時間遊流を維持した。少量の無色の固形物を残し、反応生成物を含有する透明な黄色の溶液をデカント分離した(1050g)。産物241.6; 238.4g KOH/試験管234、

#### (B) ジイソプロピルジチオ炭酸亜鉛

攪拌器、窒素導入口及びディーン-スターク(Dean-Stark)トラップ/凝縮器を備えた2リットル三首フラスコに、窒素下、526.5g(2.25当量)のジイソプロピルジチオ炭酸亜鉛及び約600mlのトルエンを加えた。この溶液に酸化亜鉛146.5g(30%当量過剰)を加え、この点に於て温度が約74℃に上昇した。反応混合物を加熱して遊流し、約4時間遊流を維持した。溶液約20mlの水を捕集し、次いで反応混合物を更に200mlのトルエンで希釈し、セライトにより2度、蒸留でろ過した。透明なろ液を完全なポンプ真空下及び72℃までの浴温下にて、ロータリー蒸発器にて除去した。得られた生成物の重量は592.3gであり、軟い白色結晶性の固形物であった。産物重=14.00、粘度=13.83

#### 例1 57- 61090 (7)

イソブチレン等がある。

本発明の潤滑油組成物は、潤滑内燃機関、自動車駆動装置のために、且つ、拍圧油、気動油、トルク流体等の如き工業油として有用である。潤滑油はエンジンに注油することができるだけでなく、その分散性のために、注油部分の清潔性が高度に維持されるのに役立つ。

下記の例は本発明を説明するために記載する。これらの例は本発明の説明のためにのみ記載したのであり、本発明の範囲を限定するものとしてはないことが了解されるべきである。

#### 例1

##### ジイソプロピルジチオ炭酸亜鉛

##### (A) ジイソプロピルジチオ炭酸

攪拌器、窒素導入口、滴下漏斗及び凝縮器を備えた2リットル三首フラスコに、窒素下268.6g(1.3モル)の $\text{P}_2\text{O}_5$ と600mlのトルエンを投入した。このスラリーに312g(5.2モル)のイソプロピルアルコールを約17分間に亘つて添加した。約30分間攪拌した後、反応混合物を加熱

同様にして上述の方法に従い、ジ-n-プロピル-ジチオ炭酸亜鉛及びジエチルジチオ炭酸亜鉛が得られた。

#### 例2

図1図に示す如く、ミッド・コンチネンタル・パラフィンック(Mid Continental Paraffinic)ベースオイル(cc1000)を使用し、かつ(ポリイソブチレンの数平均分子重が約950であるポリイソブチレン無水コハク酸とトリエチレンジトラミンをアミンの無水物に対するモル比0.37で反応させることによつて製造される。)無水性のポリイソブチレンコハク酸を用い又は使用せず、ジイソプロピルジチオ炭酸亜鉛を含有する種々の油混合物を混合した。

#### 表1

成分	量	所見
ジイソプロピルジチオ炭酸亜鉛	3ミリモル/g	油の中に固形物が存在する。
ジイソプロピルジチオ炭酸亜鉛	9ミリモル/g	曇った油の中に固形物が存在する。

\*ジイソプロピル

ジチオホスフェート

トリエチレンチト 12ミリセル/㍉ 明るく透明な  
油溶液

ブテニルコハク酸

イミド (3.5%)

\*ジイソプロピル

ジチオホスフェート

トリエチレンチト 18ミリセル/㍉ 明るく透明な  
油溶液

ブテニルコハク酸

イミド

\*ジイソプロピルジチオホスフェートとコハク酸イミドを先ずクロホルムに溶解し、クロホルムを蒸発させ、そして錯化合物を油に混入した。

例3

例2の、ジイソプロピルジチオホスフェート 4.03㍉とトリエチレンチトアミンのポリイソブテニルコハク酸イミド 17㍉を共に 135℃の温度で均

一にするまで加熱した。生成物 4.20㍉を使用し、ポリイソブテニルコハク酸イミド 3.5% ジイソプロピルジチオホスフェート 18ミリセル/㍉ (0.80%)、スルホン酸マグネシウム 30ミリセル/㍉ (0.77%)、カルシウムフェネート (calcium phenate) 20ミリセル/㍉及び、85% / 15% で 130N / 480M の R P M ベースオイル中に於けるポリメタクリレート V.I. 改良剤 5.5% を含有する油混合物を調製した。

かくして調製された油混合物は明るく透明であった。

例5

表2に示された添加物を含有する調合油を調製し、シーケンス I I I D 試験法 (ASTM スペシャルテクニカルパブリケーション 315 H による) により試験した。成分を均一にするまで 135℃ に於て共に混合することにより調合物 1 を製造した。かくして形成された錯化合物を油に添加した。調合物 3 及び 4 は、各成分を直接油に添加することにより調合した。

試験の目的は、比較的高負荷 (試験中約 149℃ の体油温度) に於ける、内燃機関の弁列の油の酸化率並びにカム及びリフター磨耗に対する前記添加物の効果を決定することにある。

この試験では、オールドスモビル (Oldsmobile) 350 CID エンジンを下記の条件下で稼働させた。

(1) 稼働回転数: 3,000 RPM / max., 稼働時間:

時間 57- 61090 (8)

一になるまで加熱した。生成物 4.20㍉を使用し、ポリイソブテニルコハク酸イミド 3.5% ジイソプロピルジチオホスフェート 18ミリセル/㍉ (0.80%)、スルホン酸マグネシウム 30ミリセル/㍉ (0.77%)、カルシウムフェネート (calcium phenate) 20ミリセル/㍉及び、85% / 15% で 130N / 480M の R P M ベースオイル中に於けるポリメタクリレート V.I. 改良剤 5.5% を含有する油混合物を調製した。

かくして調製された油混合物は明るく透明であった。

例4

ジイソプロピルジチオホスフェート 2.0㍉と、(ポリイソブテニルの数平均分子重量が約 950 であるポリイソブテニルコハク酸イミドとトリエチレンチトアミンとを、アミンの無水物に対するモル比 0.5 で反応させて製造された) ビス-ポリイソブテニルコハク酸イミド 9.0㍉と共に、均一になるまで 135℃ の温度で加熱した。生成物 5.5㍉を使用して、ジイソプロピルジチオホスフェート 1重

6.4 時間、重量: 100㍉。

(2) 空気/燃料比 \* = 16.5 / 1, QMR リフアレシス燃料 \* (組合有) 使用。

(3) 試験時 = 51° BTDC

(4) 油温 = 300°F

(5) 冷却液温度 = 253°F (内部) ~ 245°F (外部)

(6) 吐出し口の水の背圧 = 3psi

(7) ジャケット冷却液の流量 = 60 ガロン/分

(8) ロッカー・カパー冷却液の流量 = 3 ガロン/分

(9) 油温は 250 の 80 グレーンに維持されなければならない。

(10) 平らな入口を等しく 80°F に規制した空気温度とする。

(11) プロービープレザ-熱交換器を 100°F にする。

添加剤の有効性を、カム軸及びリフター磨耗並に百分率粘着上昇により評価する。

スルホン酸マグネシウム 30ミリセル/㍉、カ-



特開昭57- 61090 (9)

ルシウムフエネート20ミリモル/φ及びポリメ  
タクリレートV.I.改良剤5.5φを含有する。  
85φ/15%に於ける嵌合ペースオイルRPM  
13QN/480Nに於て比較を行つた。

表 2

エントリー	組 合	カム+リフター		40時間に於ける粘度上昇	64時間に於ける粘度上昇
		耐性×10 <sup>3</sup> Ia			
		BF Spec	BF Spec		
		最大 (3)	平均 (4)		
1	ジイソプロピルジチオホスホン酸亜鉛18ミリモル/φ+例2のコハク酸イミド3.5φ	* 2.8	* 1.2	210	*****TVM
2	ジ(イソブチル/混合叔1ヘキシル)ジチオホスホン酸亜鉛18ミリモル/φ+例2のコハク酸イミド3.5φ	** 5.8	** 3.7	486	TSTM
3	ジ(2-エチルヘキシル)ジチオホスホン酸亜鉛18ミリモル/φ+例2のコハク酸イミド3.5φ	8.4	4.9	1880	TSTM
4	***ジイソプロピルジチオホスホン酸亜鉛2ミリモル/φ	81.1	8.6	10	TSTM

\* 3ランの平均

\*\* 2ランの平均

\*\*\* 高濃度では前に可部でなかつたので、ジイソプロピルジチオホスホン酸亜鉛2ミリモル/φを使用した。

\*\*\*\*\*TSTM——余りに粘稠で測定不能

## 特開昭57- 61090 (10)

表2に示される結果から判るように、ジイソプロピルジチオホスホン酸とコハク酸イミド分散剤との組み合わせは、試験した他の2種のジアルキルジチオホスホン酸-コハク酸イミド配合物と比較して、予期せざる優れた耐久性、並びに実質的に相等する酸化抑散能力を示した。これらの効果は予期されたものではなかつた。というのに、分散剤は、熱重量分析(TGA)により示されるように、ジ(イソブチル/混合第1ヘキシル)ジチオホスホン酸(分解温度237℃)及びジ(2-エチルヘキシル)ジチオホスホン酸(分解温度251℃)に比較してジイソプロピルジチオホスホン酸(分解温度170℃)が最良であるからである。

## 例6

表3に示される添加剤を含有する調合油を調製し、シーケンシャル-Dテスト法フェーズ7-1(ATHF充足試験による)に於て試験した。この試験方法に於ては、フォード社の2.3リットル4気筒エンジンを使用する。試験方法は、低速低温・ストップ・アンド・ゴー・街路運転と、中程度

のターンパイク運転との組み合わせを特徴とする、一種の可能な野外試験運転をシミュレートしたものである。油の中の添加剤の有効性は、スラッジ及びワックス沈着並びに弁列摩耗に對し与えられた保護に關して測定する。

調合物1を、成分を共に均一になるまで135℃に於て混合することによつて調製した。かくして形成された混合物を油に添加した。調合物2及び3は、各成分を直接油に添加することにより調製された。

スルホン酸マグネシウム30ミリモル/ℓ、カルシウムフェネート20ミリモル/ℓ及びポリメタクリレートV.I.改良剤8.5gを含有する、調合されたベースオイル、シトコン(Cit-Con)100ℓ/シトコン200ℓ(55g/45g)に於て比較を行った。

表 3

エントリ	調 合 物	カムロブ摩耗 × 10 <sup>-3</sup>		ワックス	スラッジ
		GF Spec	GF Spec	GF Spec	GF Spec
		最大(2.5)	平均(1.0)	平均(6.6)	平均(9.4)
1	ジイソプロピルジチオホスホン酸8.1ミリモル/ℓ + 例2のコハク酸イミド3.5g	* 2.0	* 0.7	7.5	9.7*
2	ジ(2-エチルヘキシル)ジチオホスホン酸8.1ミリモル/ℓ + 例2のコハク酸イミド3.5g	10.8	5.8	8.8	9.5
3	ジ(イソブチル/混合第1ヘキシル)ジチオホスホン酸8.1ミリモル/ℓ + 例2のコハク酸イミド3.5g	7.8	4.0	7.0	8.0

\* 2ランの平均

表3に示される結果から判るように、ジイソプロピルジチオオキソニルとコハク酸イミド分岐期の組み合わせ、第1アルコール類から選ばれるジチオオキソニルと比較して、優れた耐久性を与えた。

代理人 浅 村 昭  
外 4 名

特開57- 61090 (11)

# 手 続 補 正 書 (方式)

昭和 56 年 11 月 5 日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和 56 年 11 月 補正 94539 号

## 2. 発明の名称

油溶性金属低級ジアルキルジチオ  
オスフエートコハク酸イミド錯化合物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名

(姓 名)

シエグロン リサーチ コンパニー

## 4. 代 理 人

店 所

〒100 東京都千代田区大塚2丁目2番1号

岡 大 事 務 所 有 限 公 司

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村 昭

## 5. 補正命令の日付

昭和 56 年 10 月 27 日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対価

願書の発明の名称の欄

明細書の発明の名称の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり



明細書の第1頁第3行の「油溶性金属（低級）」  
を「油溶性金属低級」に訂正する。